

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55-130896

⑬ Int. Cl.³
C 30 B 23/02
// H 01 L 21/02

識別記号

庁内整理番号
6703-4G
6851-5F

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月11日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮ 化合物薄膜の成長のための方法と装置

⑯ 特 願 昭55-23480
⑰ 出 願 昭55(1980) 2 月28日
優先権主張 ⑱ 1979年 2 月28日 ⑲ フィンラン
ド(F I) ⑳ 790680
㉑ 発 明 者 ツオモ・サントラ
フィンランド国02610エスポー6
1ヤルカヨーセンティア15
㉒ 発 明 者 アルト・パツカーラ

フィンランド国02760エスポー7
6ヨーピンクヤ4 エフ98
㉓ 発 明 者 スヴエン・リンドフォルス
フィンランド国02230エスポー2
3ヌオツタミエヘンティア8
㉔ 出 願 人 オイ・ロヒイ・アーベ
フィンランド国02100エスポー1
0アヘルタヤンティア3
㉕ 代 理 人 弁理士 岡部正夫 外6名

明 細 書

1. 発明の名称 化合物薄膜の成長のための方
法と装置

2. 特許請求の範囲

- 5 1. 基体表面上に異種元素の化合物薄膜を成
長せしめる方法において、
該物質の蒸気を、くり返し、交互に、該
基体を収容しているチャンバに供給し、
ガス相媒体を該チャンバに少なくとも、
10 該物質の交互の供給の間の期間に供給し、
そのとき、
該蒸気は、基体の表面と反応し、そこに
成長した薄膜は、該基体表面の温度で、固
体状態生成物を供し、そして、該ガス相媒
15 体の供給は、基本的に該基体上への該化合
物薄膜成長の間、該交互供給蒸気の同時干
渉を防止する工程により該元素を含む異種
物質の交互表面反応を供することを特徴と
する前記方法。
20 2. (a) 該表面と反応し、該固体状態生成物

(1)

を供する第1及び第2の蒸気を供給し、そ
して、交互に(b)該表面と反応し、該固体状
態生成物を供する第3の蒸気を供給するこ
とによつて交互の蒸気供給の工程が供され
る特許請求の範囲第1項の、化合物薄膜成
長法。

3. 該ガス相媒体は、連続的に供給される特
許請求の範囲第1項の化合物薄膜成長法。
4. 該ガス相媒体の供給工程は、残存蒸気生
成物をチャンバから、排出凝析領域に運搬
するために為され、又、チャンバと、排出
凝析領域との間の拡散バリヤを供し、蒸気
が、凝析領域よりチャンバに流れるのを防
止するように、為されることを特徴とする
特許請求の範囲第1項の化合物薄膜の成長
法。
5. 該蒸気を蒸気ソース出口からチャンバ
に供給し、ガス相媒体の供給工程が、該蒸
気ソース出口に、選択的に、かつ、交互に
拡散バリヤを供するように、為される特

(2)

許請求の範囲第1項の化合物薄膜の成長法。

6. 基体表面上に異種元素の化合物薄膜を成長せしめる装置において、

該薄膜は、該元素を含む異種物質の交互の表面反応によつて形成され、

基体を収容するチャンバ；該チャンバと連結した真空手段；該チャンバ内の基体を加熱する加熱手段；

該チャンバと連結し、異種物質の蒸気を該蒸気ソースから該チャンバに選択的に、かつ、別々に供給する複数の蒸気ソース；

該チャンバと連結したガス源を含むガス相媒体；及び、該チャンバを通して、該ガス源から該真空手段への該ガス相媒体の流れを制御し、少なくとも該蒸気の1つの個別の供給の終了時に、そして、他の該蒸気の個別の供給の前に、該ガス相媒体を供給する手段を有し、該チャンバから該基体上の該化合物の成長中の夫々の該交互表面反応の間に、該蒸気を基本的に取り除くもの

(3)

結されている特許請求の範囲第7項の装置。

9. 不活性分離ガスのソースが、反応ガスのソースと反応チャンバとの間の連結管に連結されている特許請求の範囲第8項の装置。

10. 反応性ガスのソースの該連結管の反対側が、吸引ポンプに連結されており、それにより、分離ガスの該ソースからの拡散壁を作る流れが得られることを特徴とする特許請求の範囲第9項の装置。

11. 不活性キャリアガスのソースが、パルスバルブ或は同等のもの仲介により、反応性ガスのソースに、反応室に導く連結管とは反対の側で、連結されていることを特徴とする特許請求の範囲第7、8、9或は10項の装置。

12. 反応室の中に、基体を固定しておく静置ホルダーが備えられている特許請求の範囲第7、8、9、10或は11項の装置。

13. 基体の為のホルダー手段或は基体は、可動であり、直線的に(第13、14図)或

(5)

であることを特徴とする前記装置。

7. 反応容積を規定し、化合物薄膜が成長する基体が置かれている反応チャンバ；該反応容積に連結された真空ポンプ手段；

該反応容積に連結された、少なくとも2つの異種ガスのソース手段；

該反応容積に連結された、不活性相体及び/或は分離ガスのソース手段；

反応容積及び、反応性ガス源を所定温度に保持し、前記の手段の操作をつかさどり制御し、本発明方法による装置の操作を行う加熱手段；

以上の要素の組合せを有することを特徴とする特許請求の範囲第1-5項の方法を行う装置。

8. 吸引ポンプが、不活性キャリア及び/或は分離ガスの流れ(w)の方向に関して、反応チャンバの出口側に連結され、反応性ガスのソース及び、キャリア及び/或は分離ガスのソースが、反応チャンバの入口側に連

(4)

は、回転的に(第8、9A、9B、9C図)可動であり、基体の所定の点が、交互に、

分離ガス領域及び、異種の反応ガスの領域を通過する(第8、9A、9B、9C；13、14図)ことを特徴とする特許請求の範囲第7、8、9、10或は11項の装置。

14. 可動的基体ホルダーは、バドル車に類似の部材、或は、軸のまわりに回転可能な同等のものよりなり、そして反応室のセクター毎の部分の間に置かれており、該セクターは各々、不活性ガスの流路をなし、それは互いの端により、吸引ポンプと連結され他の端では、分離ガスのソースに連結されており、そして、異種反応ガスの流路をなし、それは、一端で吸引ポンプと連結し、他の端で、反応ガスのソースと連結していることを特徴とする特許請求の範囲第13項の装置。

15. 装置は、その外側面に反応ガスのための

(6)

分離ガスのための分配部材を有し、該ガスのための交互の供給開口及び排出開口を有し、基体は、その隣接部に一定の空間動くように設置され、基体の所定の点は、分離ガス流によつて構成された拡散壁及び、異種反応ガスの流れ領域を、交互に通過するものとなつてゐることを特徴とする特許請求の範囲第13項の装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、米国特許第4,058,430号に示される化合物薄膜の製造方法を行うに有用な手段を供するものである。A L E (Atomic Layer Epitaxy) と称するその方法によると高品質化合物薄膜が、成長されるべき表面に各々の反応工程で単一原子層で表面成長を行う順次の反応蒸気にさらすことによつて製造できる。

先行技術の薄膜析出の概念と比較すると、異種の反応性蒸気の別個の表面反応に対するA L Eの要求は、A L E成長を行うための装

(7)

置を分離するために、ガス相拡散バリヤを用いることである。本発明により、拡散バリヤ技術は、バルブ動作をなし、反応性蒸気ソースから、表面反応領域への反応性蒸気の流れを制御し、排出凝結領域を、反応領域より分離するためにも用いられる。更に、拡散バリヤの形成に用いるガスは、キャリアガスとして用いることができ、反応性蒸気を、そのソースより表面反応領域に移転し、残存蒸気を表面反応領域より排気に移転せしめることができる。

不活性ガスをキャリアガスとして、或は、保護ガスとして用いることは、例えば、ガスクロマトグラフィーの分野、半導体工業で広く用いられている化学蒸気析出(C V D)法などで、先行技術中に知られている。一般的に本発明を、A L E成長の性能を、分子ビームエピタキシM B E型法より、C V Dの技術に変えるものとして把握することは、助けとなる。しかし乍ら、本発明の方法及び装置と

(9)

置及び方法によつて特別の要件を与える原因である。米国特許第4,058,430号においては、これらの要件は、古典的真空析出技術を用いて、別個の反応領域或は時期を与え、高真空条件の領域或は時期によつて夫々を分離したことによつて達せられる。反応性蒸気が反応領域から漏れることにより、及び特に交換表面反応の場合の、残渣蒸気により、反応工程をうまく分離するに要する高真空条件を得ることが困難であることが分つた。これらの問題は、A L E法の長所を消してしまうものであり、A L E法の自己安定成長速度特性が、単一表面反応工程で全表面を被うに必要な量より過剰な反応性原子を含む反応性蒸気の量を用いることによつて得られるという長所が消えてしまう。

本発明の目的は、A L E成長法を行うに於いて真空析出技術を用いることから生じる前記の困難点を克服する方法と装置を供するものである。本発明の特長は、単一表面反応工

(8)

先行技術のC V D技術との関係は、M B Eを含む古典的な真空析出法とA L E法の性能との基本的な差異を比較できるものである。

本発明は、A L E成長を行うための米国特許第4,058,430号に開示される方法の単なる変更法ではなく、化合物薄膜成長に関して、一般的に先行技術と比較して、新規な利点も得るものであることが強調される。これらの利点は、成長されるべき化合物の元素成分が、問題の元素の第二の化合物の形にある表面反応領域に運ばれることが可能である場合に交換表面反応を容易に行うことができる点である。これは、金属ハライド、或は有機金属の如き、より揮発性の化合物で置換できるような低い蒸気圧の金属を扱う場合に、特に関心がある。従つて、ソース温度を下げるのが可能であり、又、A L E原理による完全表面被覆の形成の後の完全バック気化のために必要な基体温度を下げるができる。現在の知識による、酸化金属の成長に関する

(10)

と、金属ハライドは、ハライド分子形で、酸素表面に化学吸着されており、次の表面反応工程で、その酸化表面反応工程での反応性蒸気として用いられた水分子からの水素原子によつてハロゲン原子が放出される。

交換反応の他の利点は、成長速度特性において得ることができる。例えば、 ZnS 成長の場合の如き、直接元素表面反応の場合、モノ原子金属表面層は、硫黄蒸気との表面反応の前に、再び蒸発する傾向をもつ。従つて、成長速度は、 Zn -と S -表面反応工程の間の再蒸発時間に依存しており、更に、それは、温度増加と共に減少する。相当する交換反応の場合この欠陥は、生じなく、基本的に 0.1 nm サイクルの一定な成長速度が、広い範囲の温度と再蒸発の時間で見られる。各々の化合物は、問題の結晶構造特性による安定なモノレイヤ形状に相当するそれ自身の典型的成長速度を有することが観察された。

本発明による装置は、先行技術によるもの

(11)

$MnCl_2$ 及び $ZnCl_2$ は、互いに反応しないが、各々は、 Mn ドープされた ZnS になる固体硫黄表面と反応する。混合された化合物は、同じ方法で行い、例えば ZnS 成長において、 $ZnCl_2$ 反応工程に $CdCl_2$ を添加し、 $Zn_xCd_{1-x}S$ 薄膜を得る。相当するドーピング或は混合はVI族或は、他のいかなる族の元素でも可能である。本発明方法によるALE型成長を得るための条件は、基体表面温度で互いに反応でき、その温度で固体状態反応製品が得られるような蒸気の同時干渉が、ガス相媒体或はキャリアガスによつて形成された拡散バリアの助けによつて防止されることである。ガス相媒体は、成長表面に関して原理的に不活性でなければならぬ。しかし乍ら、二次的影響は含むことができ、例えば、ドーピング剤の添加、触媒的或は禁止的働き及び表面反応残渣の化学移送がありうる。

本発明により、異種反応性蒸気のパルスを基体に順次附与し、化合物薄膜成長を生ぜし

(13)

より、機械的に、より簡単である。重要な利点は、本発明のこのような装置の操作と保守の特性の中に見られた。装置は、ALE法の自己安定化成長速度特性により、大きな範囲の製造に適する。

本発明方法は、迅速な操作を得るために、一定の「空気力学」を保持する必要性から、用いべき基体の形に関して一定の予めの要件を定める。理想的な基体は、ガラス板などの如き、滑めらから表面を有する平らな板である。ALE法の操作特性は、注文通りの層構造及びドーピングについて可能性を与え、そのような製品が、本発明方法によつて容易に得られる。単一表面反応工程中の反応性蒸気は、表面されるべき表面と反応できる幾つかの成分を含み得るが、互いに反応し、成長すべき表面温度で固体状態の化合物となる成分を含んではならない。例えば、基本的な ZnS 成長は、 $ZnCl_2$ 反応工程に、少量の $MnCl_2$ 蒸気を添加することによつて変更され得る。

(12)

める。例えば、第1図に示されるように、部分圧 P で反応性蒸気 AX 及び BY はこのようなパルスを、その間に拡散バリア V を有しながら、反応チャンバに導く。その場合、拡散バリアの長さ X 方向での速度 V を有するガス相媒体 G 中で XB である。層 $1B$ は、蒸気物質の干渉を基本的に防止し、最終製品に対する検知できる効果を排除する拡散バリアの継続時間を示す。

第2及び3図に示された具体例は、構造物の主要体としてのガラス管10、主要な管中の反応領域18と連結(12)したソース手段20、圧力 P_r を保持するため、主管からの排出連結管13を有する真空ポンプ17及び反応領域18を囲むヒーター15を有している。基体11は、主管10の端の開口14を通して、反応領域中に設置される。基体上に薄膜100が成長する間、基体温度は、標準的調整手段により制御された加熱要素16の助けにより保持される。ソース手段20か

(14)

らの反応性蒸気パルスは、標準的時限装置（タイミングユニット）によつて制御され、A L E 原理及び本発明方法により、順次に反応領域に向けられる。

前記に述べた如く、本発明は、自己安定成長速度効果を供しており、先行技術とのその比較は、第4図に示される。曲線aは、本発明原理にしたがい、第2、3図の装置を用いて、成長された薄膜の厚さプロファイルを示している。他方、厚さプロファイルbは、2つの反応性蒸気が、基体で同時に反応をおこす先行技術によつて達成された相当する薄膜成長から得られるものである。

2つの重要な技術を、反応性蒸気のパルスをおこすために用いた。1つは、室温で効果的に揮発性である反応性材料のために簡単な技術である機械的バルブの使用である。この種の解決策は、第5図に示され、数字25はソースから、反応性蒸気だめへの連結を示し数字21は、バルブソレノイド22及びロッ

(15)

給され、連結管46を通して、排出ポンプ50に排出されるキャリアガスの助けにより形成される。相当する拡散バリヤは、反応チャンバ中の蒸気が、源に拡散するのを防止するために、ソース連結管12中に形成される。このような拡散バリヤに要する要件を、以下詳細に説明する。ロック条件で、蒸発領域41中に作られる反応性蒸気は、凝析領域42に転移され、冷却要素48の助けにより冷却され得る。ソースのロック条件は、過剰キャリアガス流を受け入れるバルブ44を制御することにより、供給条件に対して変化され、ソース開口管43中の流れの方向を変えるのに十分な量となる。ソース操作は、第7図に示されるフロー回路図の助けによつて詳細に説明される。

ここに記した種々の例によつて、本発明方法を説明することにより用いられ得る具体例を、第10及び11に例示する。その動作原理については、第2、3図の具体例と同一であり

(17)

ク要素23を有するバルブ体を示す。バルブ開口26と、キャリアガス供給28への連結部は、ソース連結管12と直接に結びついてゐる。キャリアガスの流れは、ソース連結管12中の反応性ガスパルスへのテイル（尾）形成を最小にするに有用である。バルブ動作は、タイミングユニット30により制御される。

パルスソース具体例に対する他の方策は、第6図に図式的に示される。この方策では、機械的なバルブ動作は、ソースと反応チャンバとの間の連結管中の制御できる拡散バリヤによつて置換される。この型のソースは、反応性物質が、低い蒸気圧を有し、従つて、高温で反応チャンバに導びく必要のある場合に好適である。反応性蒸気は、ソース領域41中の固体或は液体の形にある反応性物質を、加熱要素47の助けにより加熱することにより作られる。ロック条件において、拡散バリヤは、源開口管43中に、連結管49から供

(16)

管様の反応チャンバ18と、ソース及び排出手段を含有する。反応チャンバ110の本体は、内側ガラス板96で被覆されたステンレス鋼で作られている。排出手段は、加熱要素116、凝結領域19及びガス流換縦壁115を含む。温度調整器及びソース・タイミングユニットは、夫々、プロック90と91により示される。第12図は、第6、7図により示される原理による第10、11図の具体例に適用されたソース手段を示す。この構造では、管12、49及び43は、ソース開口43及びガラス管84によつて形成された同軸ガラス管配置物の助けにより構成された。ソースの外側本体86はステンレス鋼である。

第2、3図及び第10、11図の具体例の共通する特徴は、基体が、薄膜成長の間、反応チャンバ中の固定した場所にあることである。反応性蒸気パルスはチャンバを通り、反応性蒸気のパルスの間の拡散バリヤを形成するキャリアガスによつて駆動される。

(18)

本発明方法に対する他の方策は、拡散バリアとなる局所的に固定されたガス流によつて互に分離された反応性蒸気の局所的に固定された流れを有する具体例を用いることである。このような具体例において、基体表面と、各々の反応性蒸気流れの間にサイクルの交互の干渉が、基体の回転或は他の周期的な機械的動きによつて作られる。基体表面の観点からは、この状況は、両方の場合で、まったく同様であり、基体は、ガス相媒体中の各々の反応性蒸気の干渉に、順次に、かけられ、それらの間に拡散バリアを作ることによつて核反応性蒸気の分離を保持する。反応性蒸気の局所的に固定された流れを用いる具体例は、第8、9A、9B、9C図及び第13、14図に示される。第8、9A、9B及び9C図の具体例においては、2つの反応性蒸気ソース53、54は、装置の本体600逆側のコラム51、52の中に置かれる。ソース(源)は、ヒーター56で加熱される。反応性蒸気

(19)

動によつて行なわれる。拡散バリアEは、基体表面と、ガス流れ配置体72の間に生じる。下記の如き計算法により、この具体例の操作は、キャリアガスの非実用的な高い流速をとらないで、大気圧でも可能である。第13、14図において、要素77は、キャリアガス供給管であり、79は、ソース連結であり、78は排出管であり、81、82は反応性蒸気ソースである。

ALB型の方法は一般的に、薄膜成長で、数千回の単一表面反応工程をとるので、反応サイクルの遅れを最小にするように特に注意をしないと、全処理時間 t_p は、長くなる傾向にある。一般的に、薄膜処理のメリットEは次の式で与えることができる。

$$E = T \cdot A_s / (t_p + t_L)$$

Tは薄膜の厚さ、 A_s は被覆すべき基体の面積、 t_p は、処理時間、 t_L は、装置への設置及び取りはずしのための時間である。装置費用、電力消費及びソース材料効率、この

(21)

は、拡散或はキャリアガスの助により上に流れ、パドル車と似た構造の回転支持器61におかれた基体11に到る。"パドル車"が回転すると、基体は、夫々コラム51、52を通つてきた反応性蒸気流と夫々出会う。コラム55中の管66、67からきたキャリアガスの流れは、コラム55を通る間に基体の間の反応性蒸気を追い払う。基体の間のチャンネルでは、流れの条件は、第10、11図の具体例でのものとほとんど同じである。第8図では、数字64は、基体回転のための手段を示し、ヒーター68は、反応領域に設けられ、壁57は、第9C図の51、52、55、57に夫々相当する第9A図の垂直な流れコラム51'、52'、55'、57'の間に設けられている。

第13、14図の具体例では、基体表面と反応蒸気の間順次の干渉は、ソース開口75、キャリア開口73及び排出口74の固定された配置物の上で、基体11'の往復運

(20)

比較で考えていない。

ALB型処理では、薄膜の厚さは、

$$T = N \cdot T_0 \quad \dots (2)$$

の形で表わすことができる。

T_0 は、1反応サイクルで得られる厚さであり、Nはサイクル数である。処理時間 t_p は

$$t_p = N \cdot t_0 \quad \dots (3)$$

で表わすことができる。

1サイクルの時間 t_0 は、異種の反応蒸気のパルス、 $t_1, t_2 \dots t_m$ と、拡散バリアをつくるために必要な、その間の間隔 $t_{i1}, t_{i2}, \dots t_{im}$ との合計である。簡単な二元化合物ABの場合、

$$t_0 = t_A + t_{iA} + t_B + t_{iB}$$

の形である。処理で取扱う基体面積 A_s は、主に、装置の大きさによつて決まり、本発明の具体例以内では、広い限域で変えることができる。装置の大きさの効果も含めた操作分析は、反応サイクルでの時間割 t_m と t_{im} を分析することによつて実用上行なわれる。詳

(22)

細な分析は、管状様の反応チャンバ中の速度 V のキャリアガス流があり、第1図による自由断面積 A で、全圧力 P_r と、反応性蒸気パルス AX 、 BY の分圧 P_0 が、 X 方向でのキャリアガス流と共に伝播される。第2、3、10、11図の具体例の場合について行なわれる。

反応性蒸気パルスは、次式によるキャリアガス中の拡散による伝播の中に広がる傾向がある。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad \dots (5)$$

D は、キャリアガス中の反応性蒸気の拡散定数である。反応管中が、層状流条件であり、横断速度プロファイルの効果を無視すると、式(5)は、 X -方向での一次元拡散式によつて置換することができる。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{d^2 p}{dx^2} \quad (6)$$

(23)

長さは、式(11)の形で表わすことができる。

$$X_B = 4 \cdot C_1 \sqrt{DL/V} \quad \dots (11)$$

これは式(12)としての、反応性パルス t_B の間の間隔に相当する。

$$t_B = X_B/V = 4 C_1 \sqrt{DL/V^3} \quad \dots (12)$$

実用上のために、式(13)の形で拡散定数 D を与えることが有用である。

$$D = D^*/P \quad \dots (13)$$

定数 D^* は、拡散媒体の圧力とは無関係である。したがつて t_B は、式(14)の形で与えることができる。

$$t_B = 4 C_1 \sqrt{D^*} \sqrt{L/V^3 P} \quad \dots (14)$$

式(14)により、 t_B は、キャリアガス速度 V に大きく依存しており、それは式(15)の形で表わし得る。

$$V = S/A \quad (15)$$

式中、 S は、ポンピング速度で、 A は、反応管の自由断面積である。特定の値の t_B に対しての、最小キャリアガス量は、 P_0 以下にならない、低圧力での高い量に等しく。

(25)

簡単化のために、パルス端での圧力 P_0 は境界条件となる拡散中、一定であると仮定したがつてこの仮定は、第6、7図のソース手段、及び第13、14図の具体例の如き、局部的に固定された場合の、拡散バリアを考えたときにも有効である。したがつて式(6)の解は、 $p(X, t) = p_0 \cdot \text{erfc}(X/2\sqrt{Dt})$... (7) であり、 X は、パルス端からの距離を示し、 t は、パルス注入からの時間を表わす。圧力 p_1 の等圧線は、(6)によるパルス端から伝播する。

$$X = 2 C_1 \sqrt{Dt} \quad \dots (8)$$

式中、 C_1 は $\text{erfc} C_1 = P_1/P_0$... (9)

を意味する。

AX 、 BY の分圧を P_1 に下げることのできる拡散バリア V は、式(8)、第1図による長さ XB を有する。

$$XB = 2 \cdot X_{P_1} = 4 \cdot C_1 \sqrt{Dt} \quad \dots (10)$$

キャリアガス速度 V での反応性蒸気パルスの注入点からの距離 L での拡散バリア XB の

(24)

反応性蒸気分子の分圧のための圧力限界 P_0 は基体表面を全てカバーするのに必要な全ての原子或は分子の量から推定され得る。熱力学的ガス理論及び問題の伝播形状に従つて、パルス中の反応性ガス分子の数は、式(16)の形で表わされる。

$$n_2 = v \cdot t_1 \cdot p_0 \cdot A / KT \quad \dots (16)$$

式中、 t_1 は反応性のパルス時間である。表面積単位に対する全表面カバーを形成するのに必要な原子の数が N_s であり、反応性蒸気の利用効率が η である場合、反応性蒸気パルスに必要な分子数は式(17)によつて与えられる。

$$n_1 = N_s \cdot A_s / \eta \quad \dots (17)$$

式中、 A_s は、基体表面積である。

$$n_1 = n_2 \text{ とすると、}$$

$$p_0 = \frac{N_s \cdot A_s \cdot KT}{V \cdot t_1 \cdot A \cdot \eta} \quad \dots (18)$$

を得る。

他方、式(18)は、所定の p_0 に対するパルス時間 t_1 を与える。最小 t_1 に対する p_0 の

(26)

値が増すことを見出し得る。 p_0 の上限は、最小の炭滴の流速、 p_r 、 V 及び t_0 条件に対し有用であるとわかつたキャリアガス圧力によつてきまる。反応性蒸気 AX と BY からの単純二元化合物 AB の成長に対する、処理時間の最小値 t_p は

$$t_p = 2(t_0 + t_1) \quad \dots (19)$$

であり、 $t_A = t_B = t_1$ で $t_{iA} = t_{iB} = t_0$ とした。

本発明の具体例において、 t_0 及び t_1 に対する大きさの実用上のオーダーは、夫々、 $0.1 \dots 1$ 及び $0.05 \dots 0.5$ 秒で、全圧力 p_r $0.5 \dots 5$ mbである。一デメンジョンの拡散分析に対する次のチェックとして、パルス長さ ℓ_1 ($=V/t_1$)及び、拡散バリア XD の長さの両方は、反対管の直径よりも大きく、この条件は、一デメンジョン法の標準として考えられるものである。上記の分析において、反応性蒸気パルスの急端を、注入点と仮定した。第5図のソース手段により、これは、標

(27)

(24)によつて与えられる。

$$f d_2 \geq 2 A_2 C_1^2 D^* / L_2 \quad \dots (23)$$

$$f d_3 \geq 2 A_3 C_1^2 D^* / L_3 \quad \dots (24)$$

式中、 A_2 、 A_3 は夫々のチャンネル43、12の断面横であり、 L_2 、 L_3 は、長さである。

パルス注入条件は、キャリア流をバルブ S_1 を通して流すことにより得られる。ソース注入の起時間は、 t_B 、 t_1 と比べて容易に最小にでき、閉止時での遅れを短かくするために、ソース容積 C 、コンダクタンス g_1 、 g_2 、 g_3 の値に注意を払わなければならない。一般的に云えば、チャンネルを通るガス流量 f は、

$$f = g(p_a^2 - p_b^2) \quad \dots (25)$$

の形で表わされる。

式中、 p_a 、 p_b は、チャンネルの端での圧力であり、 g は、チャンネルの形状及び問題のガスの特性に依存する定数である。式(25)と、第7図の回路図により、 S_1 の閉止点からの

(29)

準的バルブによつて容易に得られる。第6、7図によるソース手段の場合、詳細な分析が目的の状況を確保するために必要である。ソースの閉止条件は、拡散バリアが管43、12に形成されるとき得られる。このような拡散バリアの条件は、それらの管の流量 f_2 、 f_3 に対して、式(8)を微分することによつて帰結でき、キャリアガス中の等圧線の速度 v_d を与える。

$$v_d = \frac{dx}{dt} = C_1 \sqrt{D} / \sqrt{t} = 2 C_1^2 D / X \\ = 2 C_1^2 D^* / XP \quad \dots (20)$$

拡散バリアは、断面横 Af を有するチャンネル中のキャリアガスの速度 $Vf > V_d$ を与える流量 f_d により作られる。

$$Vf = f_d / Af = P 2 C_1^2 D^* / XP \quad (21)$$

$$\text{従つて、} f_d \geq 2 A f C_1^2 D^* / X \quad \dots (22)$$

第7図の流れ回路図において、チャンネル43、12中の拡散バリア条件は、式(23)

(28)

時間の関数として、ソース圧力 PC に対する解が得られる。

$$PC = \frac{a \cdot \ell t / \ell + 1}{a \cdot \ell t / \ell - 1} \cdot P_{c00} \quad \dots (26)$$

P_{c0} は、 $t = 0$ でのソース圧力であり、

$$a = (1 + P_{c\infty} / P_{c0}) / (1 - P_{c\infty} / P_{c0}) \quad (27)$$

$$P_{c\infty} = \sqrt{(g^* p^{*2} + g_1 p_1^2)(g^* + g_1)} \quad \dots (28)$$

$$= C/2 g^* p_{c\infty} \quad \dots (29)$$

$$g^* = g_2 / (1 + g_2 / g_3) \quad \dots (30)$$

$$p^* = \sqrt{p^2 + f_0 / g_3} \quad \dots (31)$$

である。

圧力 P_2 (第7図)は、

$$P_2^2 = (f_0 + g_2 P_{c0}^2 + g_3 P_{c0}^2) / (g_2 + g_3) \quad \dots (32)$$

の値を有する。

43の拡散バリアは、 $f_2 = f d_2$ と定めることによつて得られる。

$$f_2 = g_2 (p_2^2 - p_{c0}^2) \quad \dots (33)$$

$$= g_2 (f_0 + g_3 (p_{c0}^2 - p_2^2)) / (g_2 + g_3) \geq f d_2 \quad (34)$$

と定めることによつて得られる。

(30)

ソースパルス遅れと等しく拡散バリアの確立時間 t_s は、式 (34) と (26) から解決される。

$$t_s \geq \ln \frac{1}{a} \frac{(b+1)}{(b-1)} \quad \dots (35)$$

但し

$$b = \sqrt{(f_0 + g_3 pr^2 - f_{d_2} (g_2 + g_3) / g_2) / g_3 / P_{c\infty}} \quad \dots (36)$$

2つの反応性パルスの間の最小時間間隔 t_1 に対する安全限界は、パルス遅れ t_s を時間 t_B に加えることによつて得られる。

ガス相媒体中の拡散バリアの条件に対して為された分析は、第2、3、10、11図の具体例に利用された。亦、第8、9図の場合にも、直接的に適用でき、第13、14図の場合にも容易にモディファイされる。

実施例

以下の例は、更に、本発明を例示するため与えられる。しかし乍ら、本発明の範囲及びその適用範囲は、これらの例によつて限定

(31)

$$f_0 = 5500 \text{ mb cm}^3 / \text{秒}$$

ソースのパルス圧力、 $P_{c0} = 3 \text{ mb}$

上記のパラメータを用いて、次の値が計算できる。

$$\text{式 (30): } g^* = 1208 \text{ cm}^3 / \text{mb};$$

$$\text{式 (28): } P_{c\infty} = 2.07 \text{ mb};$$

$$\text{式 (36): } b = 1.067;$$

$$\text{式 (22): } f_{d_2} = 89 \text{ mb cm}^3 / \text{秒}$$

(拡散バリアの中心で ppm 等圧線、

$$P_1 / P_0 = 10^{-6} \text{ に相当している})$$

$$\text{式 (29): } \tau = 0.030 \text{ 秒};$$

$$\text{式 (35): } t_s = 0.05 \text{ 秒};$$

$$\text{式 (14): } t_B = 0.74 \text{ 秒}$$

したがつて、パルス間の安全時間間隔は約 $t_1 = 0.8$ 秒である。実用上、 $t_1 = 1$ の値を用いた。

例2

例1のパラメータによる、 Ta_2O_5 化合物薄膜の製造

基体: 6ピース $0.3 \times 1.0 \times 2.0 \text{ cm}$

(33)

されない。

例1

第10、11図の具体例に対する構造及び操作パラメータは次のように選択される。

反応領域

長さ $L = 40 \text{ cm}$

本体の断面積 $A_R = 14 \times 14 \text{ cm}^2$

自由断面流面積 $A = 150 \text{ cm}^2$

排出ポンプ速度 $S = 60 \text{ m}^3 / \text{h}$

ソース手段 (第12図)

ソース容積 $(41 + 42)$ 、 $C210 \text{ cm}^3$;

ソース開口 (43) 、 $\phi 0.7 \times 10 \text{ cm}$;

$$g_2 = 1400 \text{ cm}^3 / \text{mb}$$

ソース連結管 (12) $\phi 1.1 \times 10 \text{ cm}$;

$$g_3 = 8800 \text{ cm}^3 / \text{mb}$$

排出連結管 (46) 、 $g_1 = 100 \text{ cm}^3 / \text{mb}$

操作パラメーター (典型的な場合)

反応領域 $pr = 2 \text{ mb}$ 、

ソース排出ポンプ圧力 $pb = 0.4 \text{ mb}$;

ガス相媒体 (アルゴン) 流 / ソース、

(32)

フロートガラス

反応領域の温度 $T_R = 300^\circ \text{C}$

蒸気基体:

140°Cの温度のソース (第12図) から Ta_2Cl_5 $t_1 (Ta_2Cl_5) = 0.2$ 秒;

第5図のソース手段から H_2O 、 $t_1 (H_2O) = 0.2$ 秒、 $T (H_2O) = 15^\circ \text{C}$ 、2500サイクルの成長で、基体上に1000 Åの Ta_2O_5 薄膜を得る。

例3

マンガン Mn でドーブされた ZnS 薄膜の製造

例1による具体例、例2のものと同じ、或は、好適には、コーニングガラス7059の基体。

反応領域温度 450°C

反応蒸気物質: 夫々380°Cと510°Cの

第12図のソースから $ZnCl_2$ 、 $MnCl_2$ 。

$ZnCl_2$ と $MnCl_2$ のソースパルスは、同時に、

$t_1 = 0.2$ 秒で与えられる。硫化剤 H_2S を、第

(34)

5 図のソース手段から与える。 $t_1(H_2S) = 0.2$ 秒。4500サイクルの成長で、基体上に4000Åの $ZnS(Mn)$ 薄膜を得る。

例4

5 $Ta_2O_5 + ZnS(Mn) + Ta_2O_5$ の薄膜が、例2、3に従い、導電性透明なインジウム、すず酸化物の薄膜におおわれたガラス基体上に製造される。薄膜は、アルミニウムの接点電極でおおわれ、第15図の如き、エレクトロルミネ
10 センス構造体を与える。第15図において基体11は、インジウム・すず酸化物の透明電導層101でおおわれ、更に、 Ta_2O_5 の第1の絶縁薄膜102、 $ZnS(Mn)$ 薄膜103、 Ta_2O_5 の第2の絶縁薄膜104及び101と
15 105の間のサンドウィッチ構造に電界をかけることのできるアルミニウム電極105で被覆する。2KHzの正弦波励起をおこなうと構造体の輝度と効率特性は、第16図で示される。曲線Bは、励起電圧に対する cd/m^2 に
20 よる輝度を示し、曲線Eは、光出力の効率

(35)

的断面図である。

第3図は、第2図の線IIIに沿う構造の横断面図である。

5 第4図は、本発明方法に得られた自己安定化成長速度効果を、先行技術と比較して示したものである。

第5図は、本発明方法による反応性蒸気パルス源を作る典型的な磁気バルブを示す。

10 第6図は、本発明方法による反応性蒸気パルス源の具体例を図式的に示すものである。

第7図は、第6図の例具体例のアナログを成す簡単化フロー回路である。

第8図は、本発明方法を行うに用いる装置の他の具体例の図式的垂直断面図である。

15 第9A-9C図は、第8図の線IXA-IXA、IXB-IXB、及びIXC-IXCに各々沿う横断面図である。

第10図は、第1図のものと原理的に一致する具体例の図形的な垂直断面図である。

20 第11図は、第10図の具体例の平面断面

(37)

(lm/W)である。

例5

Al_2O_3 薄膜の製造

用いた方法は、例2と同様であり、 Ta_2O_5 を、95℃の温度の $AlCl_3$ で置換した。2800サイクルで、250℃の反応領域温度での2200Åの厚さの Al_2O_3 薄膜を得る。得られた酸化アルミニウム薄膜の電気的特性は、 Al_2O_3 薄膜がアルミニウム薄膜電極(活性面積 $5 \times 5 mm$)の間の板キャパシタの絶縁体を形成するサンドウィッチ構造で測定される。第17図において、曲線Cは、周波数の関数としての、測定したキャパシタンス(pF)であり、曲線 $\tan \delta$ は、誘電損失を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、反応性蒸気AX及びBYのパルスと、そのようなパルスの間の拡散バリアVのパルスを示す。

第2図は、本発明方法を行う具体例の図式

(36)

図である。

第12図は、第10図の具体例に用いる第6図の例の具体例の断面図である。

第13図は、第14図の線XIII-XIIIに沿う垂直断面図である、本発明方法を行うに用いる装置の他の具体例を図式的に示したものである。

第14図は、第13図の線XIV-XIVに沿う水平断面図である。

第15図は、例4による本発明の助けで作られた、エレクトロルミネセンス(EL)薄膜構造を図式的に示したものである。

第16図は、第15図のEL-構造の、測定された輝度と効率曲線を示す。

第17図は、例5により作られた Al_2O_3 薄膜の測定された電気特性を示す。

(主要部分の符号の説明)

基体…11、11a、11b、11c、11'
反応チャンバ…18

ソース手段…20、41、53、54、81

(38)

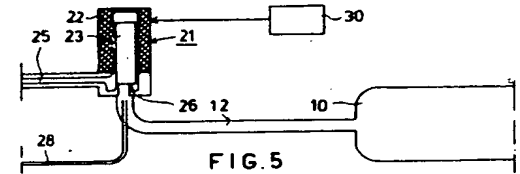
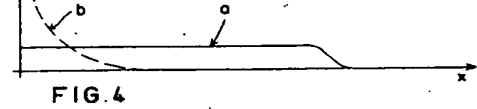
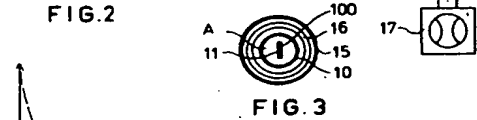
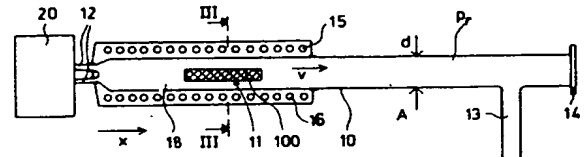
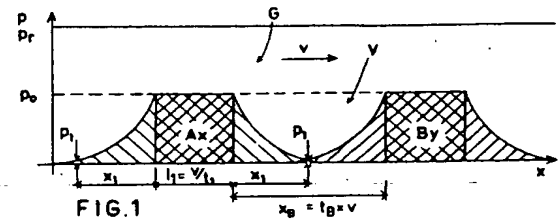
82

バルブ... 21

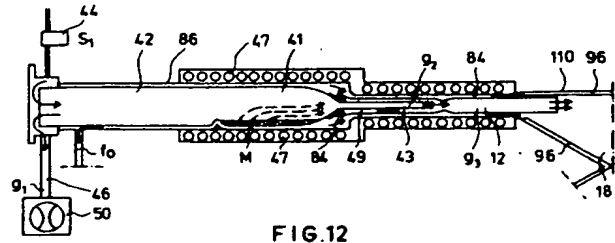
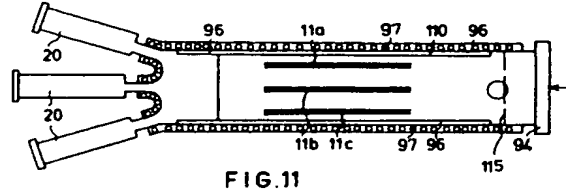
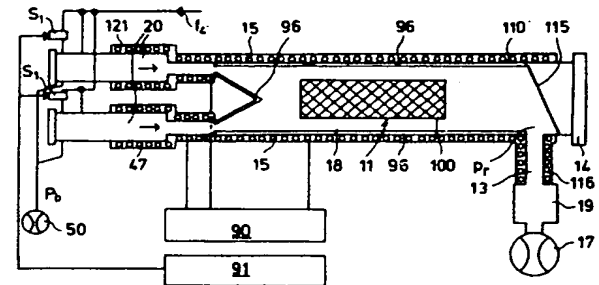
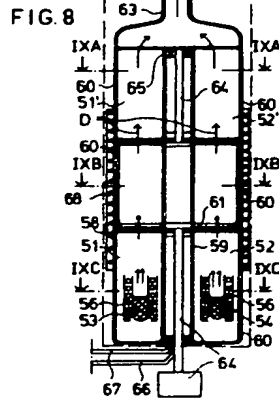
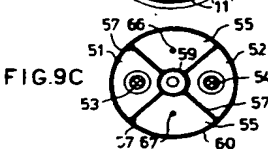
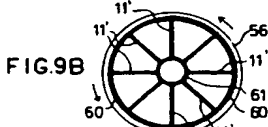
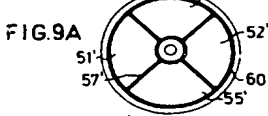
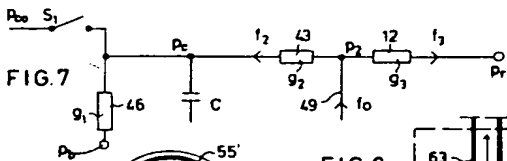
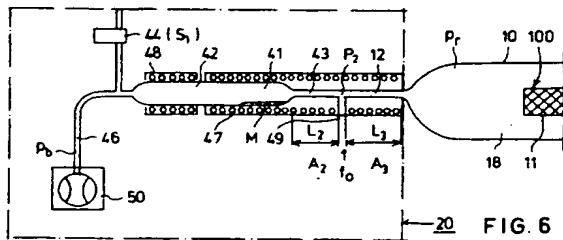
排出ポンプ... 17、50

ソース・タイミング・ユニット... 90、91

ヒーター... 36



(39)



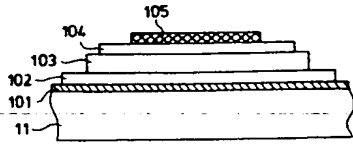


FIG. 15

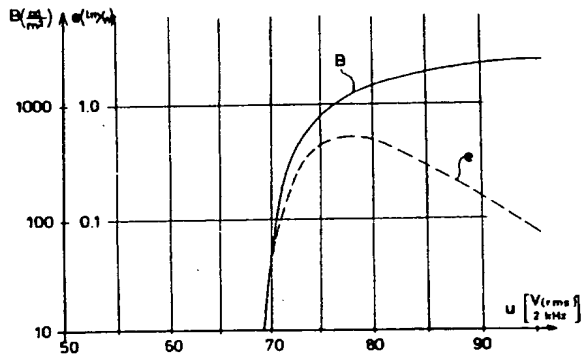


FIG. 16

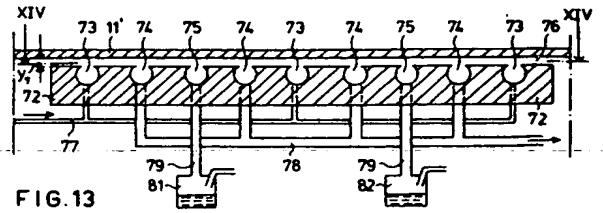


FIG. 13

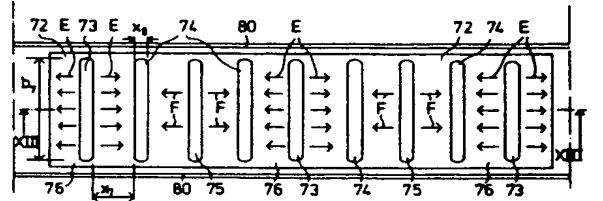


FIG. 14

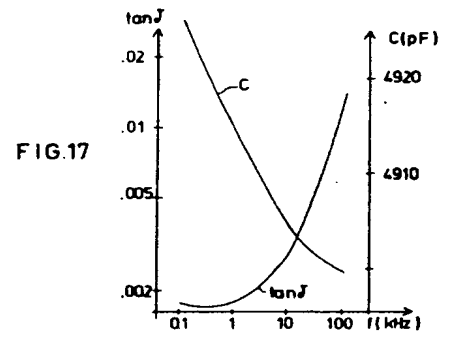


FIG. 17